

동해의 탄산칼슘(CaCO₃) 포화도

이정은* · 강동진 · 김경렬

서울대학교 자연과학대학 지구환경과학부 해양연구소/해양순환계연구실

Degree of saturation of CaCO₃ in the East Sea

KYUNG EUN LEE*, DONG-JIN KANG AND KYUNG-RYUL KIM

OCEAN Laboratory/RIO/SEES, College of Natural Sciences, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

1999년 동해 해양 탐사에서 관측된 자료를 이용하여 동해에서 수심에 따른 탄산칼슘의 포화도 변화를 분석하였다. 해수의 칼슘 농도는 염분 측정값으로부터 계산하였으며, 탄산염 농도는 총알칼리도와 수소이온농도 측정값을 이용하여 계산하였다. 동해의 해수는 방해석에 대하여 약 200~400 m보다 얇은 곳에서는 과포화 되어있고, 그보다 깊은 곳에서는 불포화 되어있다. 아라고나이트의 경우에는 약 100~300 m보다 얇은 곳에서는 과포화 되어 있고 그보다 깊은 곳에서는 불포화되어 있다. 대양에 비교하여 동해의 포화깊이가 낮은 이유는 동해의 낮은 수온 때문으로 추정된다.

The degree of saturation of calcium carbonate in the East Sea was calculated from the data obtained from '99 expedition using R/V Roger Revelle. The calcium concentrations in seawaters were estimated from salinity data, and the carbonate ion concentrations were calculated from total alkalinity and pH data. The results suggest that the crossover from the supersaturation to undersaturation for calcium carbonate occur at the depth of approximately 200–400 m for calcite, and 100–300 m for aragonite. Compared to the Pacific and Atlantic oceans, these levels in the East Sea are shallow due to most likely lower temperature of sea water in this region.

서 론

해수에서 CaCO₃가 보존되는 정도는 열역학적 요인들에 의하여 결정된다. 예를 들면, CaCO₃의 용해도는 온도가 낮을수록, 그리고 압력이 증가할수록 증가한다. 따라서 바다에서는 수심이 증가할수록 CaCO₃의 용해도가 증가한다. 한편, CaCO₃의 포화도 (Ω)는 포화상태의 Ca²⁺과 CO₃²⁻의 농도곱(용해도곱, K_{sp})에 대한 *in situ* Ca²⁺과 CO₃²⁻의 농도곱의 비로 정의된다.

$$\Omega = \frac{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]}{K_{sp}} \quad (1)$$

따라서 어떤 해수의 포화도가 1보다 크면, 그 해수는 CaCO₃에 대하여 과포화 되어 있으며, 포화도가 1보다 작으면 불포화 되어있다. 열역학적으로 불포화상태인 해수 내에서 CaCO₃는 용해되어 보존되지 못한다.

현재 동해의 표층 및 심층해수는 CaCO₃에 대하여 과포화 되어 있을까 아니면 불포화 되어 있을까? 기존의 퇴적물 연구(Ichikura and Ujiie, 1976)와 해수 분석 연구(Chen *et al.*, 1995)에 의하면 동해의 탄산염 보상 심도는 약 2000 m 보다 얇은 것으로 추정되었다. Ichikura and Ujiie(1976) 연구는 표층 퇴적물의 유공충 존재여부와 퇴적물의 색상차이(olive to brown color)에 근거하여 탄산염 보상 심도를 추정하였다. 그러나 유공충 존재 여부에 근거한

탄산염 보상 심도 계산은 탄산염 용해 이외의 다른 요인(예를 들면, 퇴적물 성분 및 기원)에 의하여 영향을 받을 수 있다. Chen 등(1995)은 해수의 총알칼리도와 ΣCO₂를 측정하여 동해의 CaCO₃ 포화도를 계산하였는데, 탄산염 보상 심도는 대략 Ichikura and Ujiie(1976) 연구결과와 일치하는 것으로 제안하였다.

이 연구에서는 울릉분지, 일본분지, 야마토분지를 포함하는 동해 전 지역에 걸쳐서 실시한 해양 조사 결과 자료를 이용하였다. 특히 해수의 수심별 알칼리도와 수소이온농도 관측값을 사용하여 해수에서의 탄산칼슘의 포화도를 계산하였다. 그리고 표층 퇴적물의 %CaCO₃ 값을 이용하여 탄산염 보상 심도를 확인하였다. 우리 연구 결과에 의하면, 해수 분석을 통한 방해석의 포화깊이는 약 200~400 m이고, 이보다 깊은 곳에서 동해 해수는 방해석에 대하여 불포화 되어있다. 표층 퇴적물의 %CaCO₃ 값은 표층부터 심층까지 0~13% 범위에서 점차 감소하여, 이로부터 분명한 탄산염 보상 심도를 결정하기 어렵다. 이는 육상기원 쇄설성 입자의 퇴적 영향으로 추정된다.

재료 및 방법

1999년 여름(1999. 6. 24~7. 17) 동해의 전지역에 걸쳐 수행된 한국-미국-러시아 3국의 국제공동연구 항해 조사 중 12개 정점에서 CTD 관측을 통하여 해수의 온도와 염분이 측정되었고, 총알칼리도와 pH 분석을 위한 해수시료가 채취되었다(Fig. 1). 모든 시료의 총알칼리도와 pH 분석은 선상에서 완료되었다. 총알칼리도

*Corresponding author: kyung@tracer.snu.ac.kr

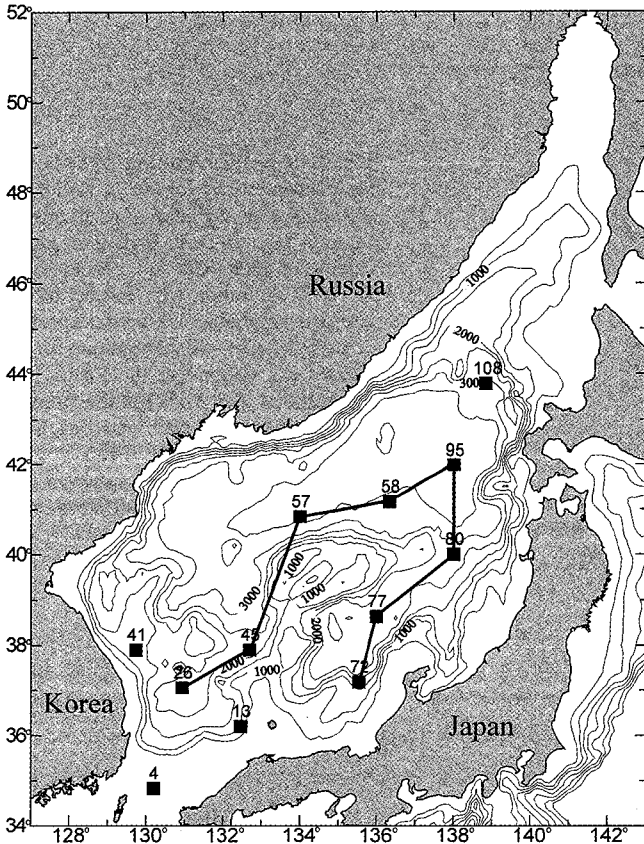


Fig. 1. Location map of study area. The stations are indicated by filled squares. Line indicates the location of the vertical profile in Fig. 5.

측정을 위하여 염산을 이용한 전위차 적정법(Potentiometric titration) (Millero *et al.*, 1993)이 사용되었다. 적정용 분석 시스템의 전체 과정은 computer program에 의하여 자동 제어되었다(박, 1997). 해수시료의 pH는 meta Cresol Purple 지시약을 이용한 분광광도

법(Clayton and Byrn, 1993)을 이용하여 분석되었다. 관측기간중 같은 시료에 대한 총알칼리도 측정값의 정밀도는 $\pm 4.5 \mu\text{mol kg}^{-1}$ 이다. 분광광도법에 의한 pH 측정값의 정밀도는 ± 0.006 이다. pH의 온도와 압력에 대한 보정은 부록에 정리하였다.

결과 및 토의

관측기간동안 측정된 12개 정점에서의 해수의 총알칼리도와 pH의 수직분포를 Fig. 2에 그렸다. 총알칼리도는 정점간 큰 차이를 보이지 않는다. 총알칼리도값은 표층에서 $2240 \sim 2290 \mu\text{mol kg}^{-1}$ 범위에 존재하고, 심층에서는 약간 증가하여 $2290 \sim 2300 \mu\text{mol kg}^{-1}$ 범위에 존재한다. pH 값은 표층에서 8.1이고, 급격하게 감소하여 수심 약 500 m에서 7.5이다. 그리고 수심 500 m 이하에서 심층 3500 m까지 거의 변화가 없다. 심층에서 알칼리도가 약간 증가하는 이유는 유기물의 분해에 의하여 만들어지는 CO₂가 CaCO₃를 녹여내기 때문일 것으로 생각된다(Millero, 1996). 한편 표층으로부터 심층으로 갈수록 pH가 감소하는 이유는 유기물의 분해로 인하여 수소이온 농도가 증가하기 때문이다(Millero, 1996).

이 연구에서는 수심에 따른 탄산칼슘의 포화도 변화를 알기 위하여 해수의 관측값으로부터 칼슘과 탄산이온 농도를 계산하였다.

칼슘농도와 탄산이온(CO₃²⁻) 농도

칼슘 농도는 염분과 칼슘 농도와의 관계(Millero, 1982)를 이용하여 관측한 염분 자료로부터 구하였다(부록 참고). 동해가 대륙 주변에 위치하고 있으나 대양과 충분히 빠르게 해수가 교환되기 때문에(Tsunogai *et al.*, 1993), 이 계산은 대양에서 관측되는 일 정성분비의 범칙이 유지될 수 있다는 가정에 기초한 것이다. 이렇게 계산된 동해의 [Ca²⁺]는 약 0.01 mol kg^{-1} 이다.

각 정점에서 총알칼리도와 pH로부터 계산한 탄산이온 농도 [CO₃²⁻]의 수직 분포를 Fig. 3(a)에 표시하였다(구체적인 계산과정은 부록에 별도로 기재하였다). 표층에서 [CO₃²⁻]는 약 $200 \mu\text{mol kg}^{-1}$ 이고, 이 농도는 수심 500 m에서 약 $30 \mu\text{mol kg}^{-1}$ 로 급격하게 감

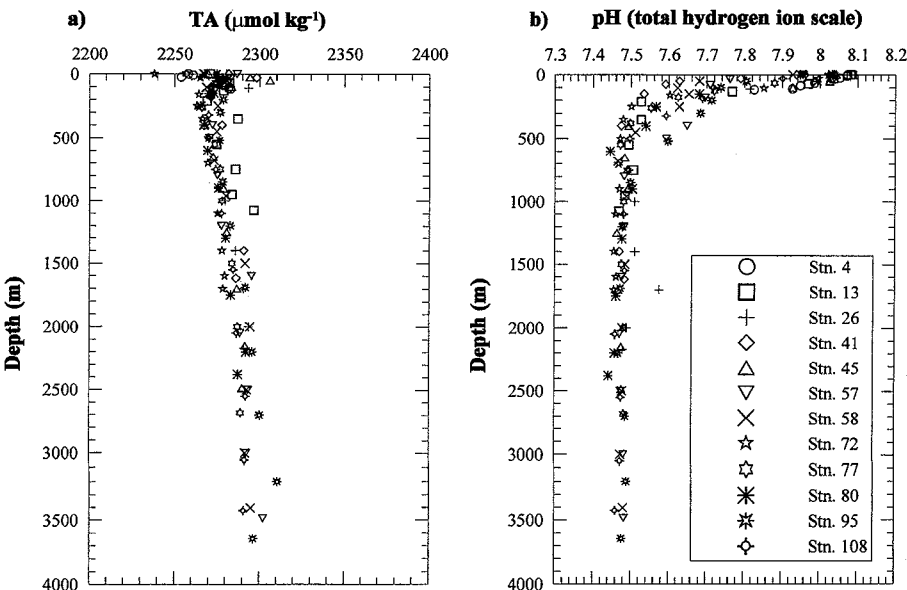


Fig. 2. Vertical profiles of (a) total alkalinity and (b) pH in the 12 stations.

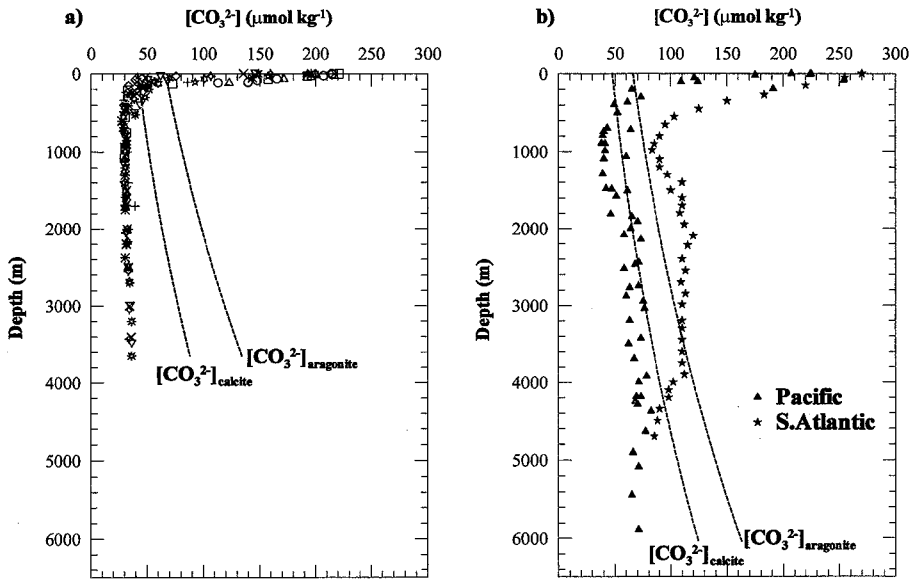


Fig. 3. (a) Vertical profiles of carbonate ion concentrations for the 12 stations in the study area. Symbols for stations are same in Fig. 2. Dash lines indicate the calculated carbonate ion concentration at 100% saturation with respect to calcite and aragonite. (b) Vertical profiles of carbonate ion concentrations for the GEOSECS stations in the Pacific and one station (18°S 31°W) in the Atlantic. Data Source: Broecker and Takahashi (1978), Broecker and Peng (1982). Dash lines indicate the calculated carbonate ion concentration at 100% saturation with respect to calcite and aragonite in the station of Atlantic.

소하다가, 다시 수심이 깊어질수록 약간 증가한다(약 40 μmolkg⁻¹). 탄산이온의 농도는 근사적으로 아래 식

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \text{Alkalinity} - \Sigma\text{CO}_2 \quad (2)$$

으로 기술된다. 표층에서 수심 약 500 m 깊이까지는 호흡에 의한 유기물의 분해가 우세하다. 그런데 호흡에 의하여 유기물이 분해 되면, 해수의 CO₂는 증가하나, 알칼리도는 거의 변하지 않으므로, 식 (2)에서 CO₂가 증가한 만큼 [CO₃²⁻]는 감소하는 것이다.

Fig. 3(a)에 점선들로 표시된 곡선들 ([CO₃²⁻]_{calcite} 와 [CO₃²⁻]_{aragonite})은 주어진 온도, 염분, 압력의 해수에 대하여 동해에서 방해석과 아라고나이트가 포화상태(Ω=1)에 있을 때의 해수의 탄산이온 농도이다. 해당깊이에서 해수의 실제 [CO₃²⁻]가 [CO₃²⁻]_{calcite}보다 작으면, 그 해수는 불포화되어 있으므로 방해석은 녹게 되어 퇴적층에 잘 보존될 수 없다. 약 400 m 보다 깊은 동해 수층에서 방해석에

관하여 [CO₃²⁻]는 [CO₃²⁻]_{calcite}보다 작으므로, 방해석은 열역학적으로 용해된다고 예측할 수 있다. 아라고나이트 경우에는 약 200 m 보다 깊은 해수의 [CO₃²⁻]는 [CO₃²⁻]_{aragonite}보다 작으므로, 아라고나이트는 열역학적으로 용해된다고 예측할 수 있다.

Fig. 3(b)는 태평양과 대서양에서의 탄산이온 농도의 수직 분포를 보여준다. 태평양 자료는 북태평양과 적도 부근 태평양에 위치하고 있는 GEOSECS 정점들에서의 탄산이온 농도이고(Broecker and Takahashi, 1978), 대서양 자료는 정점(18°S, 31°W)에서의 탄산이온 농도이다(Broecker and Peng, 1982). 모든 수심에 대하여 동해의 탄산염 농도는 대양에서의 농도보다 낮다.

탄산염의 포화도

칼슘 농도, 탄산이온 농도, 그리고 K_{sp} 값을 가지고 식 (1)에 의하여 계산한 방해석과 아라고나이트에 대한 포화도의 수직분포를

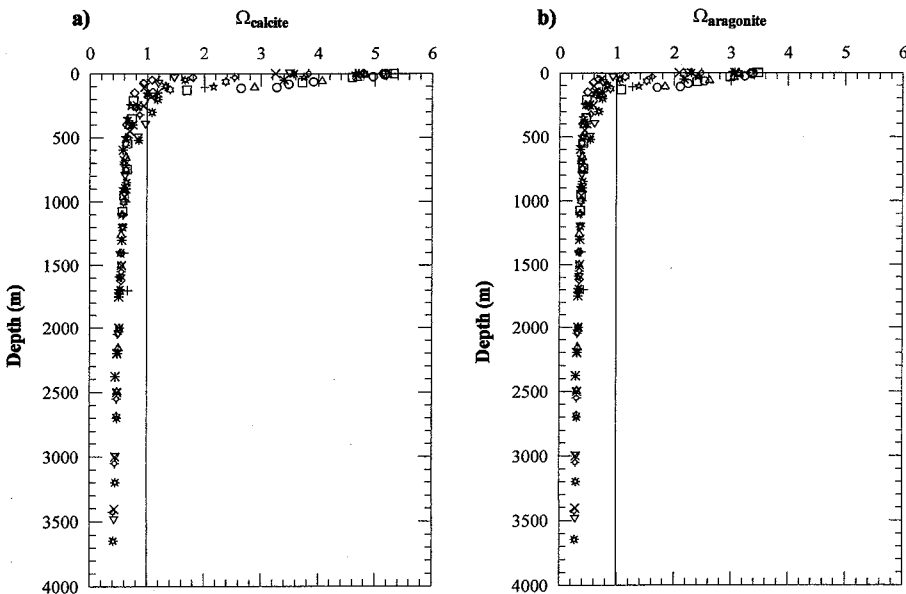


Fig. 4. The degree of saturation versus depth in the 12 stations for (a) calcite and (b) aragonite. Symbols for stations are same in Fig. 2.

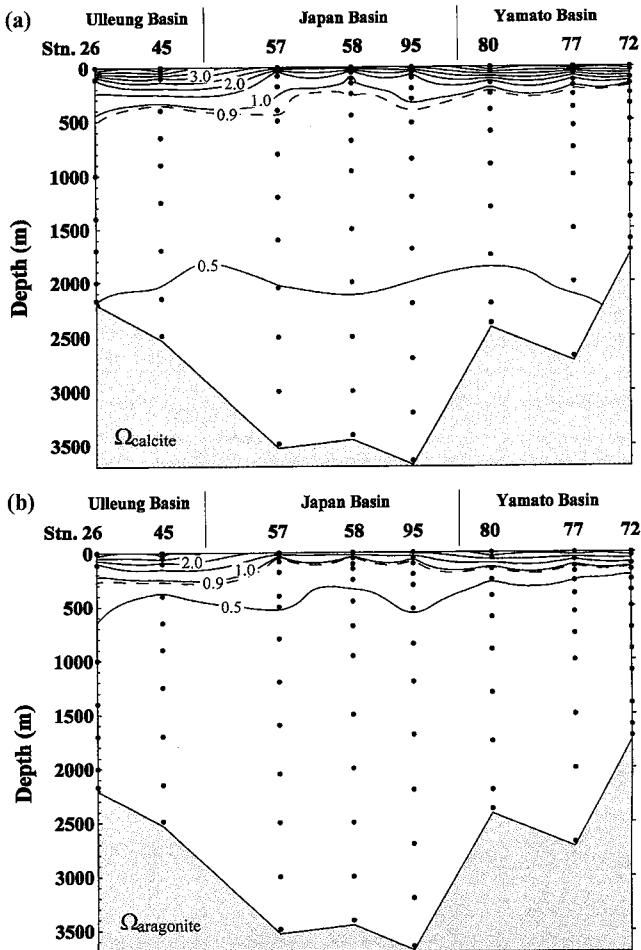


Fig. 5. Vertical profiles of the degree of saturation for (a) calcite and (b) aragonite along the stations. Contours are 0.5 interval. Dash lines indicate the depth where $\Omega=0.9$ for calcite and aragonite.

Fig. 4에 표시하였다(K_{sp} 계산은 부록 참고). 표층에서의 포화도는 3.2~5.3 범위에 존재한다. 포화도가 1이 되는 깊이는 방해석에 대하여 약 200~400 m, 아라고나이트에 대하여 약 100~300 m이다. 울릉분지, 일본분지, 야마토분지 정점들을 잇는 단면에서의 등포화도 곡선을 Fig. 5에 나타내었다. 탄산이온 농도 자료로 예측한 바와 같이 동해는 방해석에 대하여 200~400 m 보다 얇은 곳에서는 과포화 되어 있고, 그보다 깊은 곳에서는 불포화 되어 있다. 아라고나이트에 대하여 100~300 m 보다 얇은 곳에서는 과포화 되어 있고, 그보다 깊은 곳은 불포화 되어 있다. 일본분지에서의 포화 깊이가 울릉분지나 야마토분지에서의 포화 깊이보다 약간 얇은 경향이 있기는 하지만, 대체로 동해 전체 수층에 대하여 분지별 차이는 거의 없다.

북태평양과 북대서양에서의 방해석에 관한 포화 깊이($\Omega=1$)는 각각 약 750 m, 4300 m이고, 아라고나이트에 관한 포화 깊이는 각각 약 500 m, 1500 m이다(Millero, 1996). 그러면 대양에 비하여 동해가 상대적으로 방해석이나 아라고나이트에 대한 포화 깊이가 얇은 이유는 무엇일까? 그 이유는 동해의 낮은 수온 때문으로 추정된다. Fig. 6(a)는 1999년 R/V Roger Revelle를 이용한 해양탐사

에서 얻은 모든 정점에서의 수온 자료와, Hawaii Ocean Time-series (HOT) Program에서 관측한 Aloha 정점(22°45'N 158°W)의 1999년 7월 수온 자료, Bermuda Atlantic Time-series(BAT) Study의 hydrostation "S"(32°10'N, 64°30'W)의 1996년 7월 수온 자료를 함께 그린 것이다. 동해는 수심 100 m 이하에서 이미 2°C 이하의 온도 분포를 보이는 반면, 북태평양과 북대서양에서는 각각 700, 1200 m에서 수온이 약 5°C로 감소하여, 표층부터 심해에 이르기까지 동해는 대양에 비하여 비교적 차가운 수온 분포를 이루고 있음을 알 수 있다. HOT와 BAT 수온 자료는 비록 북태평양과 북대서양의 각각 하나의 정점 자료이지만, 태평양(Reid, 1965)과 대서양(Pickard and Emery, 1990)의 수직 수온 분포 자료와 비교하면 각각의 지점을 대표한다고 할 수 있다. 서론에서 정의한 것처럼 탄산칼슘의 용해도는 온도가 낮을수록 증가하므로, 상대적으로 온도가 낮은 동해에서의 탄산칼슘에 대한 용해도는 대양에서 같은 깊이의 해수의 용해도보다 크고, 따라서 탄산칼슘에 대한 포화 깊이도 대양에서보다 얇을 수 있다. 수온의 변화에 따른 포화도의 변화를 알아보기 위하여, 동해의 수온이 태평양의 Aloha 정점(혹은 대서양의 BAT 정점)의 수온 만큼 증가하였을 때 동해의 포화도가 1이 되는 깊이는 계산하였다. 동해의 수온이 증가하여 태평양의 수온 분포와 같다면, 동해에서 포화도가 1이 되는 깊이는 현재 200 m에서 약 500 m가 되어 약 300 m 깊어진다(Fig. 6b). 동해의 수온이 더 증가하여 대서양의 온도 분포와 같다면, 포화 깊이는 약 900 m가 된다.

동해에서의 알칼리도는 표층에서 대략 2240~2290 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ 범위에 존재하고, 심층에서는 약간 증가하여 2290~2300 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ 이다. 이와 비교하여 대양의 표층에서의 알칼리도는 2220~2450 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ 이고, 심해에서는 2400~2500 $\mu\text{mol kg}^{-1}$ 이다(Millero, 1996). 즉 동해의 알칼리도는 대양과 비교하여 상대적으로 낮은 값을 갖는다. 알칼리도 값이 작으면, 해수의 탄산이온 농도는 낮고, 그러면 포화도가 1이 되는 깊이는 알아지게 된다(부록의 식 (15)와 (17) 참고). 알칼리도가 포화 깊이에 주는 영향을 계산하기 위하여, 동해의 알칼리도 값 대신에 태평양과 대서양의 알칼리도 값을 사용하여 동해에서 포화 깊이를 계산하였다. 그 결과에 의하면, 알칼리도 변화에 의한 포화 깊이의 변화는 거의 없다. 결과적으로 동해의 포화 깊이가 낮은 이유는 동해의 낮은 해수 온도가 주요 원인으로 추정되며, 알칼리도의 영향은 거의 없는 것으로 생각된다.

동해의 탄산염 보상 심도

열역학적으로 탄산칼슘에 대한 해수의 포화도가 1($\Omega=1$)보다 작은 곳에서는 방해석이나 아라고나이트는 녹아야 한다. 그러나 실제로 해양에서 해저퇴적물의 탄산칼슘의 양이 감지할 만큼 녹기 시작하는 깊이인 용해약층(lysocline)은 포화 깊이($\Omega=1$) 보다도 깊다. 용해약층이 포화 깊이보다 깊은 이유는, 탄산칼슘이 녹는데 열역학적인 조건 이외에 역학적인 조절인자들(예를 들면, 탄산칼슘 입자들의 하강속도와 이들이 용해되는 속도 등)이 관련되어 있기 때문이다. 탄산칼슘 입자들이 하강하는 속도가 용해되는 속도보다 빠르거나, 혹은 유기물 등에 덮여 있어서 용해되는 속도가 느려지면 용해약층이 깊어진다. 용해약층보다 깊은 곳에서 탄산칼슘은 급격하게 용해되기 시작한다. 탄산칼슘 입자들의 용해되는 속도가 공급되는 속도와 같아지는 깊이를 탄산염 보상 심도(Carbonate

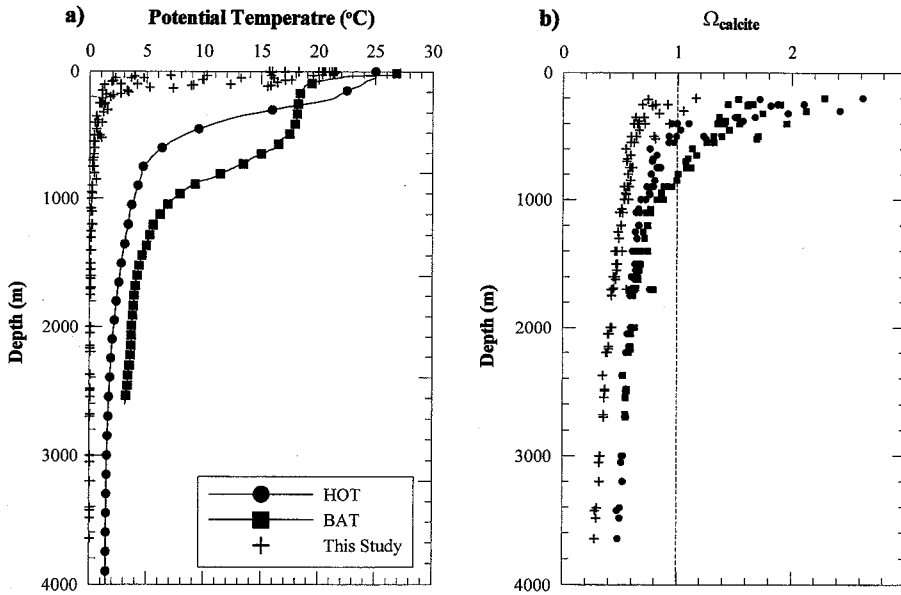


Fig. 6. (a) Temperature of sea water versus depth. +: Sea water temperature data of 12 stations from this study; ●: Sea water temperature data of station ALOHA in Hawaii Ocean Time-series Program for July, 1999 (data from ftp://mana.soest.hawaii.edu/pub/hot/ctd/aloha_mean/); ■: Sea water temperature data of hydrostation "S" in Bermuda Atlantic Time-series Study for July, 1996 (data from http://www.bbsr.edu/user/ctd/). (b) Variations in degree of saturation of the East Sea seawater for different temperatures. +: degree of saturation for present sea-water temperature. ●: degree of saturation calculated by substituting seawater temperatures of the East Sea for those of HOT station. ■: degree of saturation calculated by substituting seawater temperatures of the East Sea for those of BAT station.

Compensation Depth, CCD)라고 하면, 탄산염 보상 심도 보다 깊은 곳에서 탄산칼슘은 표층퇴적물에 보존되기 어렵다.

그러면 동해에서 용해약층과 탄산염 보상 심도는 어느 깊이에 위치하고 있을까? 기존의 연구에 의하면 동해의 탄산염 보상 심도는 약 2000 m 보다 얕은 것으로 추정되었다(Ichikura and Ujiie, 1976, Chen *et al.*, 1995). Ichikura and Ujiie(1976) 연구는 표층퇴적물의 유공층 존재여부와 퇴적물의 색상차이(olive to brown color)에 근거하여 탄산염 보상 심도를 추정하였으며, 그 결과에 의하면 동해 탄산염 보상 심도는 2000 m 보다 얕은 것으로 보고되었다. 또 Chen 등(1995)은 해수의 총알칼리도와 CO₂를 측정하여 동해의 CaCO₃ 포화도를 계산하였는데, 그 결과에 의하면, 동해 해수는 방해석에 관하여 Ω 값이 1.0이 되는 깊이는 1300 m이고, 탄산염 보상 심도는 대략 Ichikura and Ujiie(1976) 연구결과와 일치하는 것으로 추정하였다.

대양에서의 용해약층과 탄산염 보상 심도를 살펴보면, 대체로 방해석에 대하여 Ω 값이 0.9가 되는 깊이를 용해약층이라 하고 (Millero and Shon, 1991), 탄산염 보상 심도는 대략 ΔCO₃²⁻ (=CO₃²⁻ ~ CO₃²⁻ [sat]) = -10 μmolkg⁻¹인 깊이이다(Broecker and Peng, 1982). 우리 연구 결과에 의하면, 동해에서 Ω 값이 0.9가 되는 깊이는 200~300 m 이고, ΔCO₃²⁻ = -10 μmolkg⁻¹인 깊이는 300~500 m이다. 그러면 이 깊이가 동해의 용해약층과 탄산염 보상 심도일까? Fig. 7에 동해에서 얻은 시추공의 표층퇴적물의 %CaCO₃ 분포를 수심에 따라 나타내었다. 시추공들은 주로 울릉분지와 한반도 동쪽 사면에 위치하고 있다. 방해석에 대하여 수심이 포화 깊이보다 얇거나 비슷한 깊이(~400 m)에서, 즉 과포화 되어 있는 지역에서, 표층퇴적물의 %CaCO₃는 2~13% 범위에 존재한다. 그리고 수심이 400~1700 m에서 표층퇴적물의 %CaCO₃는 과포화 지역의 값과 유사한 분포를 보이며, 1700 m보다 깊은 곳에서 %CaCO₃는 2% 이하이다. 이는 현재 동해의 용해약층과 탄산염 보상 심도가 각각 200~300, 300~500 m가 될 수 없음을 지지한다. 왜냐하면 400~1700 m 깊이에서 여전히 %CaCO₃ 값이 과포화된 지역의 값과 비슷하기

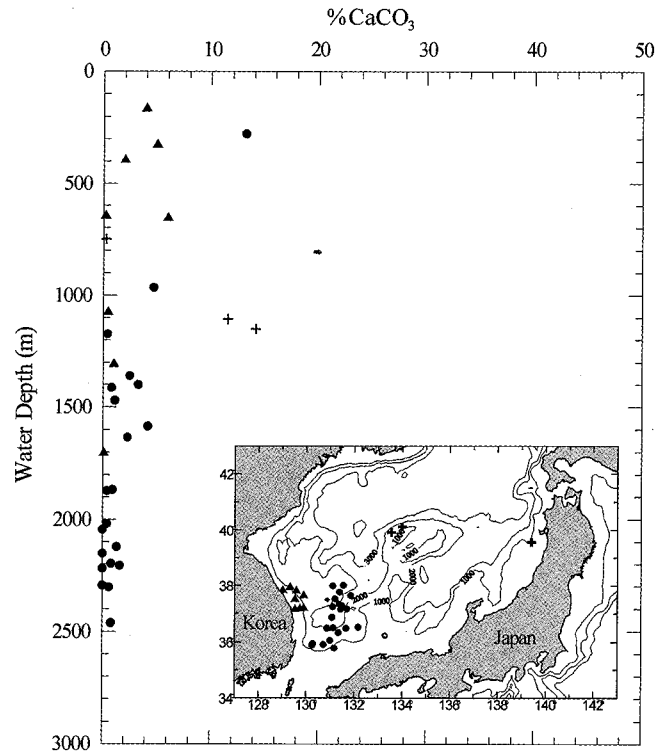


Fig. 7. The calcium carbonate content of surface sediment in the East Sea. ●: Cores from the Ulleung Basin and the Korea Plateau; ▲: Cores from the eastern continental margin of Korea peninsula; +: Cores from the Yamato ridge and the western margin of Honshu. Data from Han (1995, 1996, 1997), Crusius *et al.* (1999), Gorbarenko and Southon (2000).

때문이다. 동해의 용해약층과 탄산염 보상 심도는 분명치 않다. %CaCO₃의 수심에 대한 변화가 표층에서 바닥까지 급격하게 변하지 않고, 완만하게 변하기 때문이다. 그러나 1700 m 보다 깊은

곳에서는 탄산칼슘 함유량이 모든 표층 퇴적물에서 0%에 가까워 지므로, 탄산염 보상 심도는 이와 비슷한 깊이거나 이보다 깊을 것으로 추정할 수 있다. 동해의 용해약층과 탄산염 보상 심도가 대양의 그것과 다른 특성을 갖는 이유의 하나는, 동해의 퇴적물이 육상 기원의 퇴적물을 상대적으로 많이 포함하고 있기 때문이다. Broecker and Peng(1982)이 연구한 대양의 표층퇴적물은 탄산칼슘이 90% 이상 포함되어 있는 원양성 퇴적물로 구성되어 있다. 그러나 동해는 대륙 주변부에 위치하고 있어 육상 기원 쇄설성 입자의 퇴적으로 전체 퇴적물이 상대적으로 높으므로, 대양에 비하여 탄산칼슘이 용해되기 어려워 잘 보존된다고 할 수 있다.

이 연구에서는 현재 동해의 탄소와 관련된 화학적 특성에 관하여 살펴보았다. 동해는 지난 마지막 빙하기-간빙기에 걸쳐서 급격한 해양환경 변동이 있었음이 알려져 있다(예, Oba *et al.*, 1991). 예를 들면, 탄산염 보상 심도는 지난 3만년 동안 1000 m 이상의 변동이 있었던 것으로 추정되었다. 물론 이 연구는 여러 제한점을 지니고 있으므로 더 많은 연구가 진행되어야 한다. 그러나 이런 과거에 대한 연구에 앞서 현재 해수 및 퇴적물에 대한 탄산염 화학에 관한 연구가 선행되어야 할 것이다. 이를 위해서 이 연구가 진행되었으며, 이는 현재 및 과거의 동해의 탄소 순환 이해에 대하여 도움을 줄 것으로 생각한다.

감사의 글

이 연구는 과학기술부 국가지정연구실 사업 “동해환경 변동 모니터링 및 예측 연구(2000-N-NL-01-C-012, OCEAN Laboratory contribution No. 6)”와 BK21 사업에 의하여 지원 받았습니다. 해양조사에서 시료 및 자료 획득에 도움을 주신 R/V Roger Revelle 승선원 여러분께 감사 드립니다. 그리고 원고에 대한 좋은 의견을 주신 이광우 교수님과 익명의 심사 위원께 깊이 감사 드립니다.

참고문헌

- 박선영, 1997. 동해 심층수에서의 탄소수지에 관한 연구. 서울대학교 석사학위논문, 107 pp.
- 한상준, 1995. 한국 대수심 해역의 지구적 해저환경 연구. 해양연구소, BSPN 00259-808-5, 407 pp.
- 한상준, 1996. 한국 대수심 해역의 지구적 해저환경 연구. 해양연구소, BSPN 00321-950-5, 548 pp.
- 한상준, 1997. 동해분지의 해양환경 변화와 지구조 변화 연구. 해양연구소, BSPE 97605-00-1037-5, 657 pp.
- Archer, D. and E. Maier-Reimer, 1994. Effects of deep-sea sedimentary calcite preservation on atmospheric CO₂ concentration. *Nature*, **367**: 260–263.
- Barnola, J.D., D. Raynaud, Y.S. Korotkevich and C. Lorius, 1987. Vostok ice core provides 160,000-year record of atmospheric CO₂. *Nature*, **329**: 408–414.
- Broecker, W.S. and T.-H. Peng, 1982. Tracers in the Sea. Lamont-Doherty Geological Observatory, Columbia University, New York, 690 pp.
- Broecker, W.S. and T. Takahashi, 1978. The relationship between lysocline depth and in situ carbonate ion concentration. *Deep-Sea Research*, **25**: 65–95.
- Chen, C.A., S. Wang and A.S. Bychkov, 1995. Carbonate chemistry of the Sea of Japan. *J. Geophys. Res.*, **100**: 13,737–13,745.
- Clayton, T. and R.H. Byrne, 1993. Spectrophotometric seawater pH measurements: total hydrogen ion concentration scale calibration of m-cresol purple and at-sea results. *Deep-Sea Res.*, **40**: 2115–2129.
- Crusius, J., T.F. Pedersen, S.E. Calvert, G.L. Cowie, and T. Oba, 1999. A 36 kyr geochemical record from the Sea of Japan of organic matter flux variations and changes in intermediate water oxygen concentrations. *Paleoceanography*, **14**: 248–259.
- Dickson, A.G., 1990. Thermodynamics of the dissociation of boric acid in synthetic seawater from 273.15 to 318.15K. *Deep-Sea Res.*, **37**: 755–766.
- Farrell, J.W. and W.L. Prell, 1991. Pacific CaCO₃ preservation and δ¹⁸O since 4 Ma: Paleoceanic and paleoclimatic implications. *Paleoceanography*, **6**: 485–498.
- Gorbarenko, S.A. and J.R. Southon, 2000. Detailed Japan Sea paleoceanography during the last 25 kyr: constraints from AMS dating and δ¹⁸O of planktonic foraminifera. *Palaeogeography, palaeoclimatology, Palaeoecology*, **156**: 177–193.
- Ichikura, M. and H. Ujiie, 1976. Lithology and planktonic foraminifera of the Sea of Japan piston cores. *Bull. Nat. Sci. Mus.*, Ser. C (Geol.), **2**: 151–182.
- Millero, F.J., 1982. The thermodynamics of seawater at one atmosphere. *Ocean Science and Engineering*, **7**: 403–460.
- Millero, F.J., 1995. Thermodynamics of the Carbon Dioxide System in the Oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**: 661–677.
- Millero, F.J., 1996. Chemical Oceanography, CRC Press, Boca Raton, 469 pp.
- Millero, F.J. and M.L. Shon, 1991. Chemical Oceanography. CRC press, Boca Raton, 521 pp.
- Millero, F.J., J.-Z. Zhang, K. Lee and D.M. Campbell, 1993. Titration alkalinity of seawater. *Mar. Chem.*, **44**: 153–166.
- Mucci, M., 1983. The solubility of calcite and aragonite in seawater at various salinities, temperature and one atmosphere total pressure. *Amer. J. Sci.*, **283**: 780–799.
- Oba, T., M. Kato, H. Kitazato, I. Koizumi, A. Omura, T. Sakai, and T. Takayama, 1991. Paleoenvironmental changes in the Japan Sea during the last 85,000 years. *Paleoceanography*, **6**: 499–518.
- Pickard, G.L. and W.J. Emery, 1990. Descriptive physical oceanography. Pergamon Press, New York, 320 pp.
- Reid, J.L., 1965. Intermediate waters of the Pacific Ocean. Johns Hopkins Oceanographic Studies, No. 2, 85 pp.
- Roy, R.N., L.N. Roy, K.M. Vogel, C. Poter-Moore, T. Pearson, C.E. Good, F.J. Millero and D.M. Campbell, 1993. The dissociation constants of carbonic acid in seawater at salinities 5 to 45 and temperature 0 to 45. *Mar. Chem.*, **44**: 249–267.
- Tsunogai, S., Y.W. Watanabe, K. Harada, S. Watanabe, S. Saito, and M. Nakajima, 1993. Dynamics of the Japan Sea deep water studied with chemical and radiochemical tracers. In: Deep water circulation, physical and chemical aspects. edited by T. Teramoto, pp. 105–119.

2001년 9월 25일 원고접수

2001년 11월 20일 수정본 채택

담당편집위원: 한명우

부 록

1) 칼슘 농도 계산

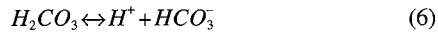
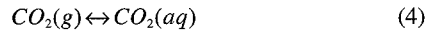
칼슘 농도(molkg⁻¹)는 칼슘 농도와 염분과의 관계(Millero, 1982)를 이용하여 구하였다.

$$[Ca^{2+}] = 2.934 \times 10^{-4} S \quad (3)$$

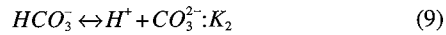
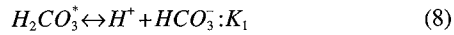
여기에서 S는 관측한 염분값(psu)이다.

2) 탄산이온 농도[CO₃²⁻] 계산

해수 내에서의 carbonate system은 아래와 같은 반응식에 따라 열역학적으로 제어된다.



그러나 해수의 탄산에 대하여 실제로는 다음과 같은 평형반응식을 사용한다.



여기에서 [H₂CO₃^{*}] = [CO₂(aq)] + [H₂CO₃]이다. 한편 해수의 용존 이산화탄소는 대부분 CO₂(aq) 형태로 존재하므로, 이를 고려하여 K₁, K₂를 정리하면 다음과 같다.

$$K_1 = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3^*]} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2(aq)]} \quad (10)$$

$$K_2 = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} \quad (11)$$

한편 알칼리도는 강산에 의하여 적정할 수 있는 어떤 수용액의 음이온들의 농도이다. 해수에서 특히 HCO₃⁻와 CO₃²⁻ 농도의 합을 탄산알칼리도(CA, carbonate alkalinity)라 한다.

$$CA = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] \quad (12)$$

위 식들로부터 해수의 중요한 세 종류 무기탄소 CO₂(aq), HCO₃⁻, CO₃²⁻ 각각의 농도를 탄산알칼리도, 수소이온농도, K₁, K₂를 사용하여 정리하면 다음과 같다.

$$[CO_2(aq)] = \frac{[H^+]^2 \cdot CA}{K_1([H^+] + 2K_2)} \quad (13)$$

$$[HCO_3^-] = \frac{[H^+] \cdot CA}{[H^+] + 2K_2} \quad (14)$$

식 (15)에서 알 수 있듯이 탄산이온 농도는 탄산알칼리도, 수소이온 농도, 그리고 K₂ 값으로 결정되며, 이들 값을 알면 탄산이온 농도를 계산할 수 있다.

2-1) 탄산알칼리도 계산

총알칼리도(TA, Total Alkalinity)는 H⁺에 의하여 적정할 수 있

는 총 음이온의 농도이다. 그리고 TA와 CA 사이에는 다음과 같은 관계가 있다.

$$TA = 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [B(OH)_4^-] \quad (16)$$

$$= CA + [B(OH)_4^-] \quad (17)$$

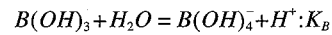
이 연구에서는 TA를 관측하였으므로, 총알칼리도 TA로부터 탄산알칼리도 CA를 구하기 위해서는 borate 농도를 알아야 한다.

2-2) borate 농도 계산

해수에서 [B_T]는 다음과 같고,

$$[B_T] = [B(OH)_3] + [B(OH)_4^-] \quad (18)$$

그리고 붕소에 대한 다음과 같은 반응식에서,



해리상수 K_B는 다음과 같이 정의된다.

$$K_B = \frac{[H^+][B(OH)_4^-]}{[B(OH)_3]} \quad (20)$$

위 식들로부터 borate의 농도를 정리하면 다음과 같다.

$$[B(OH)_4^-] = \frac{K_B[B_T]}{[H^+] + K_B} \quad (21)$$

그러므로 식 (22)에서 수소이온농도, [B_T], K_B를 알면 B(OH)₄⁻ 농도를 알 수 있다. 한편, Millero(1982)에 의하면[B_T]와 염분과의 관계는 다음과 같다.

$$[B_T] = 0.000416(S/35) \quad (22)$$

수소이온 농도와 [B_T]는 알고 있으므로, K_B를 구하면 B(OH)₄⁻ 농도를 계산할 수 있다.

2-3) 해리상수 K_B 계산

Dickson(1990)에 의하면 K_B는 다음과 같이 결정된다.

$$\ln K_B = (-8966.90 - 2890.51S^{0.5} - 77.942S + 1.726S^{1.5} - 0.0993S^2)/T + (148.0248 + 137.194S^{0.5} + 1.62247S) + (-24.4344 - 25.085S^{0.5} - 0.2474S)\ln T + 0.053105S^{0.5}T \quad (23)$$

T는 절대온도(°K)이고, S는 염분(psu)이다.

2-4) 해리상수 K_B의 압력 보정(Millero and Sohn, 1991)

$$\ln(K^P/K^0) = -(\Delta V/RT)P + (0.5\Delta K/RT)P^2 - \Delta V = 29.48 - 0.295(S-34.8) - 0.1622t - 1000\Delta K = 2.84 - 0.354(S-34.8) \quad (24)$$

P는 압력(atm)이고, t는 수온(°C)이며, T는 절대온도(°K), S는 염분(psu)이다.

2-5) 해리상수 K₂ 계산

탄산의 해리상수 K₂는 Roy *et al.*(1993)에 의한 총수소이온의 pH 단위(Total Hydrogen Ion Scale)를 이용하여 결정되었다.

$$\ln K_2 = -9.226508 - 3351.6106/T - 0.2005743\ln(T) + (-0.106901773 - 23.9722/T)S^{0.5} + 0.1130822S - 0.00846934S^{1.5} \quad (25)$$

T는 절대온도(°K)이고, S는 염분(psu)이다.

2-6) 해리상수 K₂의 압력 보정(Millero and Sohn, 1991)

$$\begin{aligned} \ln(K^P/K^0) &= -(\Delta V/RT)P + (0.5\Delta K/RT)P^2 \\ -\Delta V &= 15.82 - 0.321(S-34.8) + 0.0219t \\ -1000\Delta K &= -1.13 + 0.314(S-34.8) + 0.1475t \end{aligned} \quad (26)$$

P는 압력(atm)이고, t는 수온(°C)이며, T는 절대온도(°K), S는 염분(psu)이다.

2-7) 수소이온농도 보정

수소이온농도는 측정값을 이용하였다. 그러나 pH의 측정은 25°C, 1 기압 상태에서 이루어졌기 때문에, *in situ* 값을 알기 위하여서는 온도와 압력의 효과를 보정하여야 한다. 온도의 영향에 대한 보정은 다음과 같은 식에 따라 이루어졌다.

$$pH_{t_2} = pH_{t_1} + 0.016_{(t_1-t_2)} \quad (27)$$

이때 t₂는 측정시 온도(°C)이고, t₁는 *in situ* 온도이다.

압력의 영향에 대한 보정은 다음과 같은 식(Millero and Sohn, 1991)에 따라 이루어졌다.

$$\begin{aligned} pH_t^P &= pH_t^0 + AP \\ -10^3 A &= 0.424 - 0.0048(S-35) - 0.00282t - 0.0816(pH_t^0 - 8) \end{aligned} \quad (28)$$

이때 P는 압력(atm)이고, t는 수온(°C)이며, S는 염분(psu)이다.

3) 포화도 계산

3-1) CaCO₃의 용해도곱 계산

방해석과 아라고나이트의 용해도곱(K_c, 방해석; K_a, 아라고나이트)은 아래와 같다(Mucci, 1983).

$$\begin{aligned} \log K_c &= -171.9055 - 0.077993T + 2839.319/T + 71.595 \log T \\ &+ (-0.77712 + 0.0028426T + 178.34/T) \cdot S^{0.5} \\ &- 0.07711S + 0.0041249S^{1.5} \end{aligned} \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \log K_a &= -171.945 - 0.077993T + 2903.293/T + 71.595 \log T \\ &+ (-0.068393 + 0.0017276T + 88.135/T) \cdot S^{0.5} \\ &- 0.10018S + 0.0059415S^{1.5} \end{aligned} \quad (30)$$

3-2) CaCO₃의 용해도곱에 대한 압력 보정(Millero and Sohn, 1991)

$$\ln(K^P/K^0) = -(\Delta V/RT)P + (0.5\Delta K/RT)P^2 \quad (31)$$

이 식에서 방해석에 관한 ΔV_c, ΔK_c, 그리고 아라고나이트에 관한 ΔV_a, ΔK_a 값들은 다음과 같이 온도 t(°C)에 관한 함수로 결정된다.

$$\begin{aligned} -\Delta V_c &= 48.76 - 0.5304t \\ -1000\Delta K_c &= 11.76 - 0.3692t \\ -\Delta V_a &= 46.0 - 0.5304t \\ -1000\Delta K_a &= 11.76 - 0.3692t \end{aligned}$$